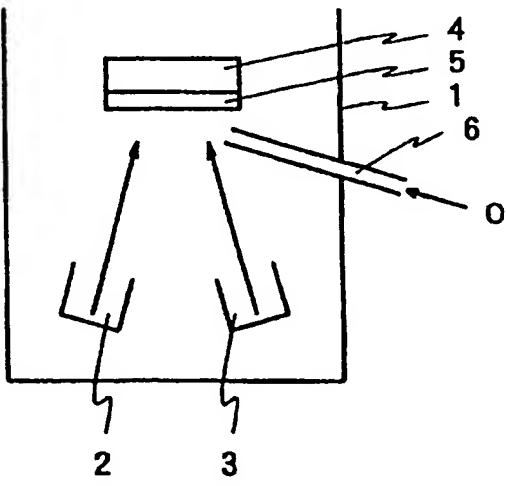




| | | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (51) 国際特許分類 C01G 45/00 | A1 | (11) 国際公開 号 WO98/13300 (43) 国際公開日 1998年4月2日(02.04.98) |
| (21) 国際出願番号 PCT/JP97/03455 (22) 国際出願日 1997年9月26日(26.09.97) (30) 優先権データ 特願平8/256014 1996年9月27日(27.09.96) JP 特願平8/256015 1996年9月27日(27.09.96) JP 特願平8/256016 1996年9月27日(27.09.96) JP 特願平8/256017 1996年9月27日(27.09.96) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ローム株式会社(ROHM CO., LTD.)(JP/JP) 〒615 京都府京都市右京区西院溝崎町21番地 Kyoto, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ) 神澤 公(KAMISAWA, Akira)(JP/JP) 〒615 京都府京都市右京区西院溝崎町21番地 ローム株式会社内 Kyoto, (JP) 藤村紀文(FUJIMURA, Norifumi)(JP/JP) 〒594 大阪府和泉市いぶき野3丁目5番11号棟406号 Osaka, (JP) | | (74) 代理人 弁理士 河村 洲(KAWAMURA, Kiyoshi) 〒532 大阪府大阪市淀川区西中島4丁目5番1号 新栄ビル6E Osaka, (JP) (81) 指定国 CA, KR, US, 欧州特許 (DE, GB). 添付公開書類 国際調査報告書 |
| (54) Title: FERROELECTRIC MATERIAL, METHOD OF MANUFACTURING THE SAME, SEMICONDUCTOR MEMORY, AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME (54) 発明の名称 強誘電体材料とその製法ならびに半導体記憶装置とその製法 (57) Abstract A ferroelectric material, the basic structure of which comprises ReMnO_3 , wherein one of Re and Mn is contained more than the other by 20 at% at most; or a quadrivalent element is added. In a method of manufacturing the ferroelectric material, a partial pressure of oxygen in a growth apparatus such as a vacuum deposition apparatus is set low, and a film is formed while an oxidation source is blown from an oxidation source supply passage (6) onto a surface, on which a film is to be formed, of a substrate (4). Owing to this constitution, a ferroelectric material of a small leakage current and improved ferroelectric characteristics is obtained, and when the material is used for semiconductor memory the characteristics of the semiconductor memory can be improved.  | | |

(57) 要約

基本構造が ReMnO_3 からなる強誘電体材料であって、前記 Re と Mn の一方が他方より 20 at % を限度として過剰に含まれているか、4 価の元素が添加されている。また、強誘電体材料の製法は、真空蒸着装置などの成長装置内の酸素分圧を低くし、基板 (4) の成膜面に酸化源供給路 (6) により酸化源を吹き付けながら成膜する。このような構成にすることにより、リーク電流の小さい強誘電特性を向上させた強誘電体材料が得られ、半導体記憶装置などに用いた場合にその特性を向上させることができる。

PCT に基づいて公開される国際出版のパンフレット第一頁に記載された PCT 加盟国を特定するために使用されるコード (参考情報)

| | | | | | | | |
|----|--------------|----|-------------|----|-------------------|----|------------|
| AL | アルバニア | ES | スペイン | LK | スリランカ | SE | スウェーデン |
| AM | アルメニア | FI | フィンランド | LR | リベリア | SG | シンガポール |
| AT | オーストリア | FR | フランス | LS | レソト | SI | スロヴェニア |
| AU | オーストラリア | GA | ガボン | LT | リトアニア | SK | スロヴァキア共和国 |
| AZ | アゼルバイジャン | GB | 英国 | LU | ルクセンブルグ | SL | シエラレオネ |
| BA | ボスニア・エルツェゴビナ | GE | グルジア | LV | ラトヴィア | SN | セネガル |
| BB | バルバドス | GH | ガーナ | MC | モナコ | SZ | スワジランド |
| BE | ベルギー | GM | ガンビア | MD | モルドヴァ共和国 | TD | チャード |
| BF | ブルキナ・ファソ | GN | ギニア | MG | マダガスカル | TG | トーゴ |
| BG | ブルガリア | GW | ギニアビサウ | MK | マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国 | IJ | タジキスタン |
| BJ | ベナン | GR | ギリシャ | | | TM | トルクメニスタン |
| BR | ブラジル | HU | ハンガリー | ML | マリ | TR | トルコ |
| BY | ベラルーシ | IE | インドネシア | MN | モンゴル | TT | トリニダード・トバゴ |
| CA | カナダ | IL | イスラエル | MR | モーリタニア | UA | ウクライナ |
| CF | 中央アフリカ共和国 | IS | アイスランド | MW | マラウイ | UG | ウガンダ |
| CG | コンゴ | IT | イタリア | MX | メキシコ | US | 米国 |
| CH | スイス | JP | 日本 | NE | ニジェール | UZ | ウズベキスタン |
| CI | コート・ジボアール | KE | ケニア | NL | オランダ | VN | ヴェトナム |
| CM | カメルーン | KG | キルギスタン | NO | ノルウェー | YU | ユーゴスラビア |
| CN | 中国 | KP | 朝鮮民主主義人民共和国 | NZ | ニュージーランド | ZW | ジンバブエ |
| CU | キューバ | KR | 大韓民国 | PL | ポーランド | | |
| CZ | チェコ共和国 | KZ | カザフスタン | PT | ポルトガル | | |
| DE | ドイツ | LC | セントルシア | RO | ルーマニア | | |
| DK | デンマーク | LI | リヒテンシュタイン | RU | ロシア連邦 | | |
| EE | エストニア | | | SD | スーダン | | |

明 細 書

強誘電体材料とその製法ならびに半導体記憶装置とその製法

5 技術分野

- 本発明は不揮発性メモリ、薄膜型コンデンサ、電気光学デバイスなどを構成することができる強誘電体材料およびその薄膜の製法ならびにその材料を用いた半導体記憶装置に関する。さらに詳しくは、 ReMnO_3 （ReはYを含むランタノイド系元素、以下同じ）を基本構造とする
- 10 強誘電体材料およびその薄膜の製法ならびにその薄膜を用いた半導体記憶装置およびその製法に関する。

背景技術

- 従来、強誘電体膜の自発分極による半導体層の抵抗変化を検出する方法
- 15 式のメモリ（半導体記憶装置）の代表的なものには、金属膜－強誘電体膜－半導体層構造（以下、MFS構造という）のFETがある。これは、ゲート絶縁膜に強誘電体材料を用いたもので、図4（a）～（b）に強誘電体の残留分極と共に示されるように、強誘電体の残留分極によりチャンネル部に反転層を形成して書込みを行う。このタイプのメモリは非破
- 20 壊読出しが可能なため、書換回数を向上させるには有利となる。図4（a）～（b）において、21はたとえばp型の半導体基板、22、23はそれぞれ n^+ 型の不純物が導入されて形成されたソース領域およびドレイン領域、26はソース領域22およびドレイン領域23により挟まれたチャンネル領域で、そのチャンネル領域26上に強誘電体膜27およびゲート電極28がそれぞれ形成されている。図4（a）はゲート電極28に正の電位が印加されてオンの状態を示し、図4（b）はゲート電
- 25

極 2 8 に負の電位が印加されてオフの状態を示している。この強誘電体膜 2 7 として、従来は BaTiO_3 、 $\text{PZT}(\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3)$ 、 $\text{PLZT}(\text{Pb}_{1-y}\text{La}_y(\text{Zr}_{1-a}\text{Ti}_a)_{1-y/4}\text{O}_3)$ などの酸化物ペロブスカイト構造を有するものが用いられている。

- 5 一方、MFS 構造では、Si からなる半導体基板 2 1 上に強誘電体膜 2 7 を形成する際に、その界面に SiO_2 のような不要な膜が生成され、動作電圧が増大するだけでなく、トラップ順位の発生により強誘電体膜 2 7 中に電荷が注入され、残留分極により電荷を打ち消してしまうという問題がある。このような問題を避けるため、上からコントロール電極、
- 10 強誘電体膜、フローティングゲート、ゲート酸化膜 (SiO_2)、Si 基板と積層された MFMI S 構造のものも考えられている。この構造では、強誘電体膜を電極の金属材料上に成膜することができるため、金属材料を選ぶことにより、電極上に整合性よく強誘電体膜を形成することができる。
- 15 強誘電体材料として、従来のように、 ReMnO_3 以外の酸化物ペロブスカイト構造の酸化物を使用すると、前述のように、Si 上に直接強誘電体膜を成膜しようとしても、Si 基板の表面が酸化して SiO_2 などの酸化膜を介在させることになる。この酸化膜は誘電率が小さく、誘電率の大きい強誘電体膜より多くの電圧を消耗するため、高い書き込み電
- 20 圧を必要とするなどの問題がある。しかも、従来用いられている酸化物ペロブスカイト構造の強誘電体は酸素欠損が生じて価数変動が起こる可能性があり、空間電荷が増加し得る。そのため、強誘電特性が低下するという問題がある。

一方、本発明者らは、たとえば第 5 6 回応用物理学会学術講演会予稿

25 集の 4 4 0 頁「 ReMnO_3 薄膜の不揮発性メモリー応用の提案」(1995 年、8 月 2 6 日発行)にも発表しているように、 YMnO_3 など

の、Yを含むランタノイド系元素ReとMnの酸化物である ReMnO_3 は、強誘電特性を有すると共に、誘電率が小さいなどの利点を有する材料で、不揮発性メモリへの応用を提案している。しかし、 ReMnO_3 は成膜条件が難しく、完全な結晶構造で成膜され難いため、リーク電流などの誘電特性が悪く実用化に至っていない。

本発明は、このような状況に鑑みてなされたもので、 ReMnO_3 の基本構造で、さらに強誘電特性を向上させ、結晶性に優れ、半導体メモリなどに用いた場合にその特性を向上し得る強誘電体材料を提供することを目的とする。

10 本発明の他の目的は、強誘電特性を向上させた前記 ReMnO_3 を基本構造とする強誘電体膜を、半導体基板などに成膜することができる強誘電体材料の具体的な成膜法を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、本発明による強誘電体材料を用いた半導体記憶装置およびその製法を提供することにある。

15

発明の開示

本発明者らはSi基板などに強誘電特性の優れた ReMnO_3 を基本構造とする強誘電体膜を得るため鋭意検討を重ねた結果、ReとMnとの比率が1:1ではなく、いずれか一方が20at%を限度として他方より過剰に含まれていることが、組成を均一にすると共にリーク電流を減らすことができ、強誘電特性を向上させることができることを見出した。

ここにReとは、Y、Er、Ho、Tm、Yb、Luなどを含むランタノイド系元素を意味し、at%とは、原子%で、たとえばReが20at%過剰とはReとMnが原子%で1.2:1であることを意味する。

本発明者らがさらに強誘電特性を向上させる ReMnO_3 を基本構造

とする強誘電体膜を得るため鋭意検討を重ねた結果、 ReMnO_3 はバンドギャップが小さく、若干のキャリアの存在によってもリーク電流が増加しやすい性質を有しており、しかも p 型になりやすいということを見出し、4 価の元素を添加することによって組織が微細均一になると共に、リーク電流を減少させ得ることを見出した。4 価の元素のうち、とくに La がイオン半径の面から好ましい。

ここに 4 価の元素とは、イオン化したときに 4 価のイオンになり得る元素を意味する。

本発明者らはさらに基本構造が ReMnO_3 の強誘電体膜を半導体メモリや薄膜コンデンサなどに実用化するため、半導体基板などに成膜すると結晶性が低下し、リーク電流が増大する原因を鋭意検討を重ねて調べた結果、Re や Mn が酸化しやすいため、真空蒸着やレーザーアブレーション、スパッタリングなどの際に酸素の分圧が高かったり、 ReMnO_3 をターゲットとすると、ソース源の Re や Mn の状態で酸化したり、成膜される基板の表面に到達するまでの飛散途中でそれぞれの酸化物が生成され、Re リッチの Re_2O_3 や Mn リッチの Mn_3O_4 、 ReMn_2O_5 などの形成が促進され、ターゲット表面の組成ずれが生じたり、これらの酸化物の状態で基板表面に成膜されると結晶性が低下してしまう。そして、成膜装置内の酸素分圧を通常より低くし、またターゲットとして Re と Mn との合金からなる非酸化物ターゲットを用い、強誘電体膜を成膜する基板表面付近のみに酸化源を吹き付けることにより、Re や Mn の個々の酸化物は生成されないで、 ReMnO_3 のきれいな結晶構造が得られ、リーク電流の低下などの強誘電特性の優れた強誘電体膜を得ることができることを見出した。また、このことは蒸発源やターゲットの成長中の組成変化を防止することができる。

ここに酸化源とは、酸素、オゾン、 N_2O 、ラディカルイオン源など

の相手の元素を酸化させ得る気体、イオンなどを意味する。また、酸素の分圧とは、酸化源が吹き付けられている状態での真空蒸着装置内の酸素分圧をいう。

- 本発明の真空蒸着による強誘電体材料の製法は、真空蒸着装置内に、
- 5 ReおよびMnのソース源を強誘電体膜が成膜される基板と対向させて配設し、該基板の成膜面に酸化源を吹き付け、前記真空蒸着装置内の酸素の分圧が 10^{-3} Torr以下で前記ソース源の金属を蒸発させ、基本構造が ReMnO_3 の強誘電体材料を前記基板表面に成膜することを特徴とする。このような酸素分圧の低い状態で真空蒸着を行うことにより、
- 10 ソース源の酸化を防止することができ、ReやMnの個々の酸化物の生成を防止することができるため、結晶性が良く誘電特性の優れた強誘電体膜が得られる。

- 本発明のレーザーアブレーションによる強誘電体材料の製法は、ターゲットと基板とを対向させて容器内に配設し、前記ターゲットとしてRe
- 15 とMnとの合金からなる非酸化物ターゲットを用い、前記容器内の酸素分圧を 10^{-2} Torr以下とし、前記基板の成膜面に酸化源を吹き付けながら前記ターゲットにレーザーを照射することにより、基本構造が ReMnO_3 の強誘電体材料を前記基板表面に成膜することを特徴とする。

- また、本発明のスパッタリングによる強誘電体材料の製法は、ターゲットと基板とを対向させて容器内に配設し、前記ターゲットとしてRe
- 20 とMnとの合金からなる非酸化物ターゲットを用い、前記容器内の酸素分圧を 10^{-4} Torr以下とし、前記基板の成膜面に酸化源を吹き付けながら前記ターゲットに電圧を印加することにより、基本構造が ReMnO_3 の強誘電体材料を前記基板表面に成膜することを特徴とする。
- 25 このように、レーザーアブレーションやスパッタリングに用いるターゲットとして非酸化物ターゲットを用い、容器内の酸素分圧を低くして成

膜することにより、ターゲットの組成変化が生じることもなく、また、
ReリッチやMnリッチの酸化物が生成されることもないため、結晶性
が良く誘電特性の優れた強誘電体膜が得られる。

- 本発明の半導体記憶装置は、半導体基板表面側に強誘電体膜を有する
5 半導体記憶装置であって、前記強誘電体膜が ReMnO_3 を基本構造と
してReとMnの一方が他方より20at%を限度として過剰に含まれ
た強誘電体材料、および／またはさらに4価の元素が添加された強誘電
体材料からなっている。

- 本発明の半導体記憶装置の製法は、半導体基板表面側に強誘電体膜を
10 有する半導体記憶装置の製法であって、真空蒸着装置内に、Reおよび
Mnのソース源と半導体基板と対向させて配設し、前記真空蒸着装置内
の酸素の分圧が 10^{-3}Torr 以下とし、前記基板の成膜面に酸化源を
吹き付けながら前記ソース源の金属を蒸発させることにより、前記強誘
電体膜を得るものである。

- 15 本発明の半導体記憶装置の他の製法は、半導体基板表面側に強誘電体
膜を有する半導体記憶装置の製法であって、ReとMnとの合金からな
る非酸化物ターゲットと半導体基板とを対向させて容器内に配設し、該
容器内の酸素分圧を 10^{-2}Torr 以下として、前記半導体基板の成膜
面に酸化源を吹き付けながら前記ターゲットにレーザを照射し、基本構
20 造が ReMnO_3 の強誘電体材料を前記半導体基板表面に成膜すること
により前記強誘電体膜を得るものである。

- 本発明の半導体記憶装置のさらに他の製法は、半導体基板表面側に強
誘電体膜を有する半導体記憶装置の製法であって、ReとMnとの合金
からなる非酸化物ターゲットと半導体基板とを対向させて容器内に配設
25 し、該容器内の酸素分圧を 10^{-4}Torr 以下とし、前記半導体基板の
成膜面に酸化源を吹き付けながら前記ターゲットに電圧を印加すること

によりスパッタさせ、基本構造が ReMnO_3 の強誘電体材料を前記半導体基板表面に成膜することにより前記強誘電体膜を得るものである。

図面の簡単な説明

5 第1図は、本発明の強誘電体膜を成膜する真空蒸着装置の模式的説明図である。

第2図は、本発明の強誘電体膜をレーザアブレーションにより成膜する模式的説明図である。

10 第3図は、本発明の強誘電体材料を応用する半導体記憶装置の構造例を示す図である。

第4図は、従来の強誘電体膜を用いた半導体記憶装置の動作説明図である。

発明を実施するための最良の形態

15 つぎに、図面を参照しながら本発明の強誘電体材料およびその製法、ならびにその強誘電体材料を用いた半導体記憶装置およびその製法について説明をする。

前述のように、 ReMnO_3 はつぎのような特徴を有している。

20 (1) Re も Mn も非常に酸化しやすい金属であるため、酸素欠損による空間電荷が少ない。

(2) 揮発性元素の Pb や Bi などを含まないため、空間電荷が少ない。

(3) 一軸性(六方晶系)の強誘電体であるため、ドメイン反転に伴う疲労が少ない。

25 (4) MFS デバイスとして用いる場合の強誘電体膜と接する Si 基板部分の自然酸化膜を還元し、強誘電体膜に効果的に電圧を印加することができる。

(5) 比誘電率が約20と小さいため、MFIS構造（強誘電体膜と半導体基板との間に絶縁膜が形成される構造）のデバイスとして用いる場合、強誘電体膜に効果的に電圧を印加することができる。

(6) フローティングゲート型（前述のMFMS構造）で用いる場合、
5 3価の元素を添加して抵抗を小さくしたZnOを電極として用いることができる。このZnOはどのような基板上でも容易にc軸配向すると共に、エッチングしやすいなどのメリットがある。

しかし、前述のように、たとえば半導体記憶装置を製造するために、半導体基板上に ReMnO_3 の薄膜を成膜しようとする、ターゲット
10 の表面の組成変化が生じたり、真空蒸着による場合のソース源のReやMnが単独で酸化することなどにより、成膜される強誘電体膜がReリッチやMnリッチの酸化膜となる。その結果、成膜面の表面が非晶質になったりして、完全な結晶の薄膜を安定して成膜することができず、半導体記憶装置や薄膜コンデンサなどへの実用化が行われていない。

15 本発明者らは、 ReMnO_3 の結晶性に優れた構造の薄膜を安定して半導体基板などに成膜するため鋭意検討を重ねた結果、前述のように、ReやMnは酸化しやすく、真空蒸着法の場合に蒸着装置内の酸素分圧が高かったり、 ReMnO_3 をターゲットとする成膜法のように、原材料から酸素を蒸発させる成膜法では、たとえ成膜装置内の酸素分圧を低
20 くしていても、蒸発する酸素の影響を受けてターゲット表面の組成ずれが生じる。そのため、Reリッチの Re_2O_3 やMnリッチの Mn_3O_4 や ReMn_2O_5 などの酸化物の状態で基板表面に成膜されることにより、 ReMnO_3 の成長が阻害されるということを見出した。そしてさらに鋭意検討を重ねた結果、成膜する真空蒸着装置やスパッタ装置内
25 の酸素分圧を通常より非常に低くし（真空蒸着の場合は 10^{-3}Torr 以下、レーザアブレーションの場合は 10^{-2}Torr 以下、スパッタリ

- ングの場合は 10^{-4} Torr 以下の酸素分圧)、強誘電体膜を成膜する基板の表面近傍に酸素、オゾン、 N_2O 、ラディカルイオンなどの酸化源を局部的に吹き付けながら成膜すると共に、ターゲットとしては酸素を含まない非酸化物をターゲットとすることにより、蒸発源の酸化やターゲットの組成ずれを起こすことなく、かつ、真空蒸着における蒸発源(ソース源)または蒸発源もしくはターゲットから飛散して基板に到達するまでの間にそれぞれの元素が単独で酸化しないようにすることができ、基板上に結晶性の優れた $ReMnO_3$ からなる強誘電体薄膜を成膜することができた。
- 10 すなわち、通常の $PbTiO_3$ などの酸化膜を真空蒸着装置により成膜する場合には、装置内の酸素分圧は 10^{-2} Torr より高くして行わなければならない結晶性の優れた酸化膜が得られず、酸化膜を真空蒸着装置により成膜するには酸素分圧を 10^{-2} Torr より高くして行うというのが常識であった。しかし、 $ReMnO_3$ を成膜する場合は、Re や Mn が
- 15 非常に酸化しやすいため、 10^{-3} Torr 以下の真空蒸着装置内では Re や Mn の個々の酸化膜が生じにくく、基板の成膜面には酸化源を吹き付けているため、 $ReMnO_3$ の結晶性の優れた強誘電体膜を成膜することができる。前述の酸素分圧は 10^{-6} Torr 以下であることが、一層 Re リッチや Mn リッチの酸化物を生成しないで、結晶性の優れた基本構造が $ReMnO_3$ の強誘電体膜を成膜することができるため好ましい。
- 20 また、前述のように、ターゲットとして $ReMnO_3$ を使用すると、たとえ成膜装置内の酸素分圧を低くしていても、ターゲットに含まれる酸素によりターゲットの組成変化が生じたり、ターゲットから基板表面
- 25 に到達するまでに Re や Mn が酸化して、Re リッチや Mn リッチの酸化物が生成される。しかし、ターゲットとして非酸化物ターゲットを使

用し、成膜装置内の酸素分圧を低くすることにより、そのような問題がなく、結晶性の良い ReMnO_3 を成膜することができた。なお、レーザーアブレーションの場合、成膜装置内は酸素の分圧を 10^{-4}Torr 以下とすることが、成膜途中で Re や Mn の個々の酸化物の生成を防止することができ、一層結晶性に優れ強誘電特性の優れた強誘電体膜を成膜することができるため好ましい。

つぎに、 Re 元素として Y を用い、種々の成膜装置により YMnO_3 を成膜する方法について詳細に説明をする。

図1は、たとえば MBE （分子線エビタキシー）法と呼ばれる真空蒸着装置を用いて YMnO_3 を成膜する模式的説明図である。図1において、1は真空チャンバ、2、3はそれぞれ Y および Mn が充填され、図示しないヒータやシャッタなどが設けられたソース源、4は強誘電体膜を成膜するたとえばシリコンなどからなる基板、5はその表面に成膜される YMnO_3 、6は酸素、オゾンなどの酸化源を供給する酸化源供給路である。

この構成で、真空チャンバ1内に強誘電体膜を成膜する基板4をセッティングし、ソース源2、3のろつぽ内に Y および Mn をそれぞれ充填して、真空チャンバ1内をたとえば 10^{-9}Torr 以下の酸素分圧にする。そして、基板4の温度を 700°C 程度にすると共に、ソース源2、3の出口を図示しないシャッタで閉塞し、 Y および Mn が熔融状態になるように加熱する。その後、基板表面に酸化源を吹き付け、チャンバ1内の酸素分圧を $10^{-4}\sim 10^{-6}\text{Torr}$ 程度にしながらソース源2、3のシャッタを開いて Y および Mn を基板4の方に飛散させる。本発明では、酸化源を基板4の表面に直接吹き付けると共に、真空チャンバ1内の酸素の分圧が 10^{-3}Torr 程度以下の酸素分圧、さらに好ましくは 10^{-6}Torr 程度以下になるようにして行っていることに特徴がある。

- なお、この場合酸化源の吹付けにより真空チャンバ1内の酸素分圧は 10^{-8} Torr程度以上となる。すなわち、通常の酸化物の真空蒸着は酸素分圧が 10^{-2} Torr程度より高い状態で行っているが、前述のごとく、酸素分圧が高い状態ではソース源2、3の状態、またはソース源
- 5 2、3から基板4の表面に到達するまでの飛散中にYおよびMnが酸化して、 Y_2O_3 や Mn_3O_4 などが生成されて完全な $YMnO_3$ の結晶にならないためである。このような方法によることにより、酸化しやすいYやMnなどの元素でも基板4に到達するまでに酸化物にならないで、基板4にYおよびMnが付着しながら供給された酸素と酸化するため、
- 10 $YMnO_3$ の結晶構造が生成されて基板4上に成膜される。真空チャンバ1内の酸素分圧は、前述のように、 10^{-6} Torr程度以下がとくに好ましいが、 10^{-3} Torr以下の低い分圧であればYやMnのそれぞれの酸化を防止できると共に、基板4の表面には酸素が供給されているため、 $YMnO_3$ の酸化物が生成される。
- 15 図2は、レーザーアブレーション法により $YMnO_3$ を成膜する模式的説明図である。図2において、4～6は図1と同じ部分を指し、7は、たとえばY-Mn合金のような非酸化物ターゲット、8はレーザー光源で、たとえばエネルギー密度が $0.5 \sim 2 \text{ J/cm}^2$ で $5 \sim 20 \text{ Hz}$ のパルス
- 20 7にレーザーパルスを照射した際に生じるブルームを示している。このレーザーアブレーション法においては、ターゲットとしてY-Mn合金の非酸化物ターゲットを用い、基板の成膜する表面に酸化源を吹き付けながら酸化物薄膜を形成することに特徴がある。すなわち、酸化物ターゲットを用いると、ターゲットの組成が変化するために成膜される膜の組成
- 25 が変化するという問題が生じるが、本発明による非酸化物ターゲットを用いることにより、ターゲットに組成変化を生じることがなく、結晶性

の優れた強誘電体膜を成膜することができる。

この構成で、成長室内の酸素分圧を $10^{-4} \sim 10^{-5}$ Torr程度にし、基板4の温度を 700°C 程度にして、前述のレーザービームを24000パルス成長させた結果、 $0.3 \sim 1 \mu\text{m}$ 程度の厚さの YMnO_3 の結晶
5 からなる強誘電体の薄膜が形成された。このレーザーアブレーションによる成膜においても、前述の真空蒸着と同様に、ターゲットの酸化やその酸化に伴う組成変化を防止するため、またターゲットから基板表面に到達するまでの飛散中にYやMnが個別に酸化しないようにするため、成膜装置内を 10^{-2} Torr以下、さらに好ましくは 10^{-4} Torr以下
10 で、 10^{-8} Torr以上の酸素分圧とし、基板4の表面に酸化源を吹き付けながら強誘電体膜の成長を行うことが望ましい。

また、スパッタリングによる成膜法は、模式図的には図2に示される装置と同様であるが、レーザービームを照射する代りにArなどの不活性ガス雰囲気、基板とターゲットとの間に高電圧を印加して不活性ガス
15 をイオン化し、ターゲットの元素を飛散させる点で異なっている。したがって、この場合もターゲット7に非酸化物ターゲットを用い、成膜装置内の酸素分圧を 10^{-4} Torr以下とし、基板の成膜表面に酸化源を吹き付けながら成膜することに特徴がある。

具体的には、たとえばRF出力が75WのRFマグネトロンスパッタ
20 法により、基板温度を 700°C 程度にして、成膜装置の容器内の酸素分圧を $10^{-3} \sim 10^{-4}$ Torrにして成膜した。その結果、本発明による非酸化物ターゲットを用いることにより、レーザーアブレーションの場合と同様に、ターゲットに組成変化を生じることなく、結晶性の優れた強誘電体膜を成膜することができた。なお、酸素分圧の下限は 10^{-8} Torr
25 r程度以上であることが好ましい。

本発明者らは、さらにメモリや薄膜コンデンサとして用いるために、

リーク電流の低下などの特性の向上を図るためさらに鋭意検討を重ねた結果、Y/Mnの原子比を1より大きく1.2以下または1より小さく0.8以上にすることにより、表面のアモルファス層の形成が抑制されると共に粒の微細均一化が得られ、誘電率の周波数分散が少なくなると共に、リーク電流も減少することを見出した。これは ReMnO_3 はバンドギャップが小さく、若干のキャリアの存在によってもリーク電流が増加することに起因している。

このような組成の YMnO_3 からなる強誘電体膜を成膜するためには、前述の真空蒸着法においては、ソース源のYとMnとの蒸発量を加減すれば良く、レーザアブレーション法またはスパッタリング法においては、ターゲットの作製の際に両者の比率を異ならせることにより、ターゲットと同じ比率でYとMnの割合のずれた基本構造が YMnO_3 の強誘電体膜が得られる。

さらに、この材料でリーク電流の低下などの特性の向上を図るために鋭意検討を重ねた結果、 ReMnO_3 の薄膜からなる強誘電体膜はp型になっており、4価の元素を添加、もしくはReの一部を4価の元素と置換することによりリーク電流を減少させることができることを見出した。すなわち、前述の方法により成膜された強誘電体膜の起電力を熱プローブ法およびホール効果を利用したものの両方で測定した結果、従来のままの ReMnO_3 ではp型になっており、4価の元素を添加することによりp型は観測されなくなることが判明した。この4価の元素を添加し、もしくはYの一部を4価の元素と置換することにより、 ReMnO_3 はバンドギャップが小さく、若干のキャリアの存在によってもリーク電流が増加しやすいが、組織が微細均一になり、リーク電流が減少する。

この4価の元素を添加した基本構造が YMnO_3 の強誘電体膜を成膜

- するには、前述の真空蒸着法においては、さらにLaなどの4価の元素のソース源を準備し、蒸発量を制御してYやMnと共に蒸発させることにより得られる。また、レーザアブレーション法およびスパッタリング法においては、前述のYとMnの合金からなるターゲットを作製する際
- 5 に、YとMnにさらにLaなどの4価の元素を添加しておくことにより、またはLaなどの4価の元素の比率を少なくしたYとMnとLaとの合金を作製しておき、それをターゲットとして同様に行うことにより、前述のいずれの方法においても4価の元素が添加され、もしくはYの一部が4価の元素と置換した基本構造が YMnO_3 の強誘電体膜が得られる。
- 10 すなわち、この場合においても酸化物ターゲットを用いると、ターゲットの表面の酸素の存在によって、Yが表面に析出し、膜の組成が大きくY過剰となって成長条件の再現性が悪くなる。しかし、非酸化物ターゲットを用いることにより、ターゲットに組成変化などの現象を生じることなく、結晶性の優れた強誘電体膜を安定して成膜することができるた
- 15 め好ましい。

- なお、前述の方法によれば非常に結晶性の良い基本構造が YMnO_3 で、ReとMn比率を変えた強誘電体膜または4価の元素が添加された強誘電体膜が得られるが、従来の真空蒸着法、レーザアブレーション法、スパッタリング法（ターゲットに酸化物を使用するものも含む）により
- 20 ReとMnとの比率を異ならせたり、4価の元素を添加して製造しても従来よりは効果がある。すなわち、真空蒸着装置内に、ReおよびMnのソース源を強誘電体膜が成膜される基板と対向させて配設し、前記ReとMnとの蒸発量を異ならせて前記ソース源の金属を蒸発させることにより、前記ReとMnの一方が他方より20at%を限度として過剰に
- 25 含まれ、および／またはReおよびMnに4価の元素を一部加えて蒸発させることにより、基本構造が ReMnO_3 でさらに4価の元素が添加

され、もしくはR eの一部が4価の元素と置換された、基本構造がR e MnO_3 の強誘電体材料を前記基板表面に成膜することができる。

また、R eおよびM nを含むターゲットと強誘電体膜が成膜される基板とを対向させてレーザアブレーションにより前記強誘電体膜を成膜する
5 方法であって、前記ターゲットのR eとM nの含有比率を異ならせることにより、および／またはさらに4価の元素が添加されたものを使用することにより、前記R eとM nの一方が他方より20 a t %を限度として過剰に含まれ、および／またはさらに4価の元素が添加され、もしくはR eの一部が4価の元素と置換された組成からなる、基本構造がR
10 e MnO_3 の強誘電体材料を、レーザアブレーション法により前記基板表面に成膜することもできる。

さらに、R eおよびM nを含むターゲットと強誘電体膜が成膜される基板とを対向させてスパッタリングにより前記強誘電体膜を成膜する方法であって、前記ターゲットのR eとM nの含有比率を異ならせること
15 により、および／またはさらに4価の元素が添加されたものを使用することにより、前記R eとM nの一方が他方より20 a t %を限度として過剰に含まれ、および／またはさらに4価の元素が添加され、もしくはR eの一部が4価の元素と置換された組成からなる、基本構造がR e MnO_3 の強誘電体材料を、前記基板表面にスパッタリング法により成膜
20 することができる。

以上の例ではランタノイド系元素R eとしてYを用いたが、Y以外のY b、E r、H oなどのランタノイド系元素についても同様の結果が得られる。

つぎに、本発明の強誘電体膜を用いる半導体記憶装置について説明を
25 する。図3は強誘電体膜を使用する半導体記憶装置の構造例を示す図である。

図3 (a) に示される構造は、半導体基板21のソース領域22およびドレイン領域23で挟まれたチャネル領域26の表面に、強誘電体膜27が直接成膜され、その上にゲート電極28が設けられたMFS構造の半導体記憶装置の例である。この構造の半導体記憶装置に本発明の強誘電体膜を用いると、強誘電体膜と半導体基板との接触部分の自然酸化膜を還元し、強誘電体膜に効果的に電圧を印加することができるため、とくに好ましい。

図3 (b) に示される構造は、図3 (a) と同様に半導体基板21のチャネル領域26上に通常の SiO_2 などからなるゲート絶縁膜25を介して強誘電体膜27およびゲート電極28が設けられたMFI S構造の半導体記憶装置の例である。この構造では、とくに本発明の強誘電体膜27が ReMnO_3 を基本構造とするもので、比誘電率が20程度と小さいため、ゲート電極28に印加される電圧の大部分がゲート絶縁膜25で消耗されることがなく、強誘電体膜27にも十分に電圧が分配され、書き込み時に電圧を必要以上に高くしなくても済み好ましい。

図3 (c) に示される構造は、図3 (a) と同様に半導体基板21のチャネル領域26上に通常の SiO_2 などからなるゲート絶縁膜25を介してフローティングゲート24が設けられ、その上に強誘電体膜27とゲート電極28とが設けられたMFMI S構造の例である。この構造では、フローティングゲート24に3価の元素をドーピングした ZnO を用いることができ、 ZnO は様々な基板上に容易にc軸配向して形成されるため、その上に成膜される ReMnO_3 を基本構造とする強誘電体膜の結晶性が良く、優れた強誘電特性の強誘電体膜を得やすく好ましい。

前述の各半導体記憶装置を製造するには、通常の半導体プロセスを用いて製造することができ、強誘電体膜を成膜するときに、前述のいずれ

かの方法を採用することにより製造することができる。なお、強誘電体膜のパターニングは、成膜後にR I E法などにより行ってもよいし、リフトオフ法によりパターニングすることもできる。また、F E Tのソース、ドレイン領域は、強誘電体膜を成膜する前に不純物を導入しておい
5 てもよいし、強誘電体膜およびゲート電極を形成した後にセルフアライメントで行ってもよい。

本発明の強誘電体材料によれば、基本構造が R e M n O_3 のR eとM nとの原子比を1ではなく0.2を限度としていずれか一方を過剰にしているため、および／または基本構造が R e M n O_3 の材料に4価の元素を添加しているため、 R e M n O_3 の欠点であるリーク電流を減少させることができ、本来の R e M n O_3 の特徴を十分に生かした高特性の強誘電体膜を成膜することができる。その結果、半導体記憶装置や薄膜コンデンサなどの強誘電体膜を使用する電子部品を高特性で安価に得ることができる。

15 さらに、本発明の強誘電体材料および半導体記憶装置の製法によれば、成膜条件として、通常の酸化物の成膜条件より酸素分圧を低くし、成膜する基板の表面にのみ酸素やオゾンなどの酸化源を吹き付けながら成膜するため、蒸発源やターゲットの酸化や組成ずれを防止し安定した成長を行うことができる。その結果、非晶質などが現れず、結晶構造の優れた良質の強誘電体膜を得ることができ、半導体記憶装置や薄膜コンデンサなどの強誘電体膜に強誘電体特性の優れた基本構造が R e M n O_3 の強誘電体膜を得ることができる。

また、本発明の半導体記憶装置によれば、基本構造が R e M n O_3 で結晶性の優れた強誘電体膜を使用しているため、誘電率が小さく、途中
25 に絶縁膜を介しても強誘電体膜に十分に電圧を印加することができ、パターニングの困難な強誘電体膜を絶縁膜上に形成することができる。そ

の結果、高特性の半導体記憶装置が安価に得られる。

産業上の利用性

- 本発明によれば、誘電率が小さく結晶性の優れた強誘電体膜が得られるため、強誘電体膜を用いる不揮発性の半導体記憶装置や薄膜コンデンサなどに応用することができる。
- 5

請求の範囲

1. 基本構造が ReMnO_3 からなる強誘電体材料であって、前記 Re と Mn の一方が他方より20at%を限度として過剰に含まれてなる強
5 誘電体材料。
2. 基本構造が ReMnO_3 からなる強誘電体材料であって、さらに4価の元素が添加され、もしくは Re の一部が4価の元素と置換されてなる強誘電体材料。
3. 前記4価の元素が La である請求の範囲第2項記載の強誘電体材料。
- 10 4. 前記 Re と Mn の一方が他方より20at%を限度として過剰に含まれてなる請求の範囲第2項または第3項記載の強誘電体材料。
5. 真空蒸着装置内に、 Re および Mn のソース源を強誘電体膜が成膜される基板と対向させて配設し、前記真空蒸着装置内の酸素の分圧が 10^{-3}Torr 以下とし、前記基板の成膜面に酸化源を吹き付けながら前
15 記ソース源の金属を蒸発させることにより、基本構造が ReMnO_3 の強誘電体材料を前記基板表面に成膜することを特徴とする強誘電体材料の製法。
6. 前記酸素分圧が 10^{-6}Torr 以下である請求の範囲第5項記載の強誘電体材料の製法。
- 20 7. 前記 Re と Mn との蒸発量を異ならせ、前記 Re と Mn の一方が他方より20at%を限度として過剰に含まれる強誘電体材料を成膜する請求項5または6記載の製法。
8. 前記蒸発源に4価の元素の蒸発源を追加し、前記基本構造が ReMnO_3 の材料にさらに4価の元素が添加され、もしくは Re の一部が4
25 価の元素で置換された強誘電体材料を成膜する請求項5、6または7記載の製法。

9. ターゲットと基板とを対向させて容器内に配設し、レーザアブレーションにより前記基板に強誘電体膜を成膜する方法であって、前記ターゲットとしてReとMnとの合金からなる非酸化物ターゲットを用い、前記容器内の酸素分圧を 10^{-2} Torr以下とし、前記基板の成膜面に
- 5 酸化源を吹き付けながら前記ターゲットにレーザを照射することにより、基本構造が ReMnO_3 の強誘電体材料を前記基板表面に成膜することを特徴とする強誘電体材料の製法。
10. 前記ターゲットのReとMnの含有比率を異ならせることにより、前記ReとMnの一方が他方より20at%を限度として過剰に含まれる強誘電体材料を成膜する請求の範囲第9項記載の製法。
11. 前記ターゲットに4価の元素が添加され、前記基本構造が ReMnO_3 の材料にさらに4価の元素が添加され、もしくはReの一部が4価の元素で置換された強誘電体材料を成膜する請求項9または10記載の製法。
- 15 12. ターゲットと基板とを対向させて容器内に配設し、スパッタリングにより前記基板に強誘電体膜を成膜する方法であって、前記ターゲットとしてReとMnとの合金からなる非酸化物ターゲットを用い、前記容器内の酸素分圧を 10^{-4} Torr以下とし、前記基板の成膜面に酸化源を吹き付けながら前記ターゲットに電圧を印加することにより、基本
- 20 構造が ReMnO_3 の強誘電体材料を前記基板表面に成膜することを特徴とする強誘電体材料の製法。
13. 前記ターゲットのReとMnの含有比率を異ならせることにより、前記ReとMnの一方が他方より20at%を限度として過剰に含まれる強誘電体材料を成膜する請求の範囲第12項記載の製法。
- 25 14. 前記ターゲットに4価の元素が添加され、前記基本構造が ReMnO_3 の材料にさらに4価の元素が添加され、もしくはReの一部が4

価の元素で置換された強誘電体材料を成膜する請求項12または13記載の製法。

15 15. 半導体基板表面側に強誘電体膜を有する半導体記憶装置であって、前記強誘電体膜が ReMnO_3 を基本構造としてReとMnの一方が他方より20at%を限度として過剰に含まれた強誘電体材料からなる半導体記憶装置。

16. 半導体基板表面側に強誘電体膜を有する半導体記憶装置であって、前記強誘電体膜が ReMnO_3 を基本構造として、さらに4価の元素が添加された強誘電体材料からなる半導体記憶装置。

10 17. 半導体基板表面側に強誘電体膜を有する半導体記憶装置の製法であって、真空蒸着装置内に、ReおよびMnのソース源と半導体基板とを対向させて配設し、前記真空蒸着装置内の酸素の分圧を 10^{-3}Torr 以下とし、前記基板の成膜面に酸化源を吹き付けながら前記ソース源の金属を蒸発させることにより、前記強誘電体膜を得ることを特徴とする半導体記憶装置の製法。

18. 半導体基板表面側に強誘電体膜を有する半導体記憶装置の製法であって、ReとMnとの合金からなる非酸化物ターゲットと半導体基板とを対向させて容器内に配設し、該容器内の酸素分圧を 10^{-2}Torr 以下として、前記半導体基板の成膜面に酸化源を吹き付けながら前記ターゲットにレーザを照射し、基本構造が ReMnO_3 の強誘電体材料を前記半導体基板表面に成膜することにより前記強誘電体膜を得ることを特徴とする半導体記憶装置の製法。

19. 半導体基板表面側に強誘電体膜を有する半導体記憶装置の製法であって、ReとMnとの合金からなる非酸化物ターゲットと半導体基板とを対向させて容器内に配設し、該容器内の酸素分圧を 10^{-4}Torr 以下とし、前記半導体基板の成膜面に酸化源を吹き付けながら前記ター

ゲットに電圧を印加することによりスパッタさせ、基本構造が ReMnO_3 の強誘電体材料を前記半導体基板表面に成膜することにより前記強誘電体膜を得ることを特徴とする半導体記憶装置の製法。

1 / 3

FIG. 1

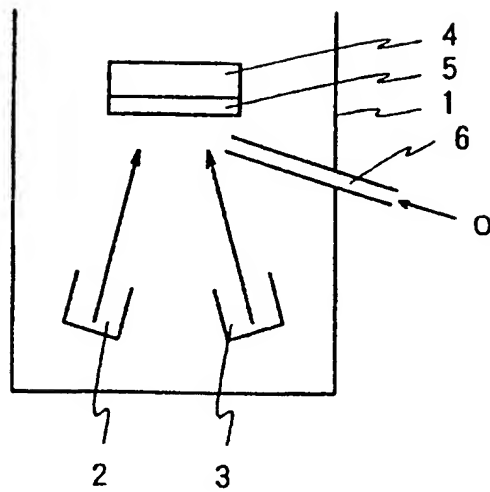
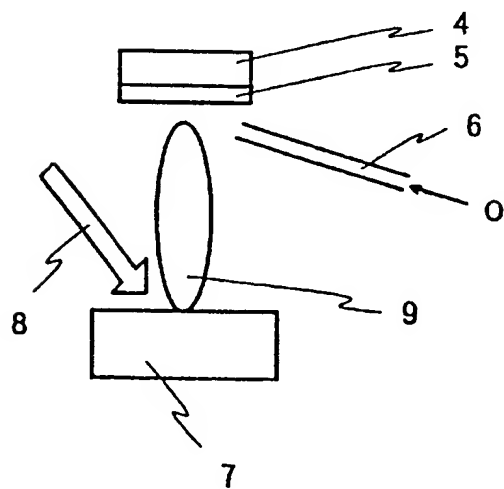


FIG. 2



2/3

FIG. 3 (a)

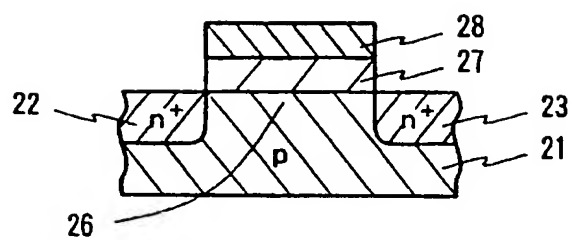


FIG. 3 (b)

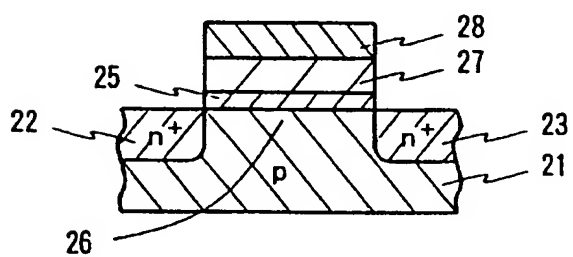


FIG. 3 (c)

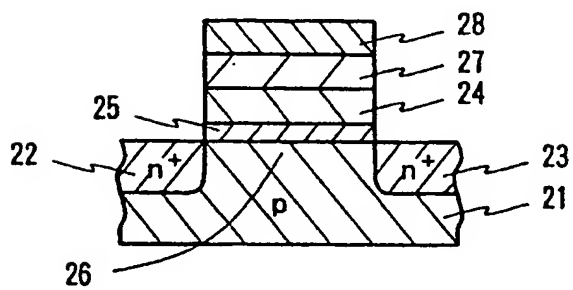


FIG. 4 (a)

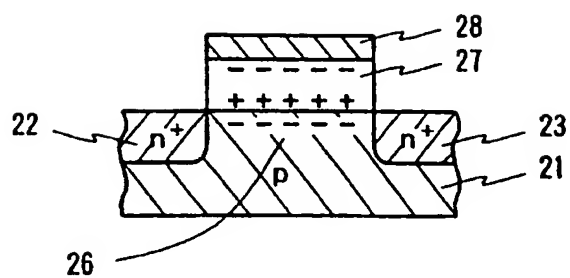
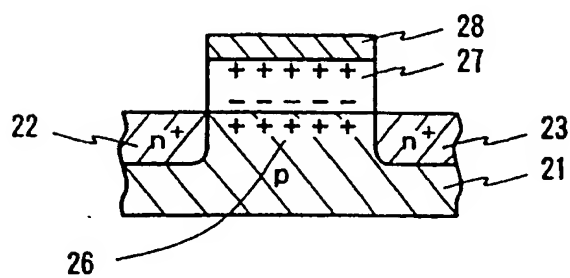


FIG. 4 (b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/03455

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int. Cl ⁶ C01G45/00 | | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED | | |
| Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int. Cl ⁶ C01G1/00-57/00, C30B29/22 | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1997 Jitsuyo Shinan Toroku Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1997 Koho 1996 - 1997 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994 - 1997 | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| PX | JP, 9-63991, A (TDK Corp.), March 7, 1997 (07. 03. 97), Claims; Par. No. (0015); Fig. 1 (Family: none) | 1, 5-7, 9, 10, 12, 13, 15, 17-19 |
| PY | | 2-4, 8, 11, 14, 16 |
| PX | JP, 9-198729, A (TDK Corp.), July 31, 1997 (31. 07. 97), Claims; Par. Nos. (0053), (0065), (0066) | 1 |
| PY | (Family: none) | 2 - 19 |
| Y | JP, 5-255838, A (Mitsubishi Electric Corp.), October 5, 1993 (05. 10. 93), Claims; Fig. 1 (Family: none) | 1 - 19 |
| Y | JP, 8-162614, A (TDK Corp.), June 21, 1996 (21. 06. 96), Claims; Fig. 1 (Family: none) | 1 - 19 |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex. | | |
| * Special categories of cited documents: "A" documents defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search December 17, 1997 (17. 12. 97) | | Date of mailing of the international search report January 7, 1998 (07. 01. 98) |
| Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No. | | Authorized officer Telephone No. |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/03455

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y | JP, 8-109099, A (TDK Corp.), April 30, 1996 (30. 04. 96), Claims; Fig. 1 (Family: none) | 1 - 19 |

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP97/03455

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C01G45/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C01G1/00-57/00, C30B29/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1997年

日本国公開実用新案公報 1971-1997年

日本国登録実用新案公報 1994-1997年

日本国実用新案登録公報 1996-1997年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|
| PX | J P, 9-63991, A (ティーディーケイ株式会社) 7, 3月, 1997 (07.03.97) 特許請求の範囲, 【0015】, 第1図 (ファミリーなし) | 1, 5-7, 9, 10, 12, 13, 15, 17-19 |
| PY | | 2-4, 8, 11, 14, 16 |
| PX | J P, 9-198729, A (ティーディーケイ株式会社) 31, 7月, 1997 (31.07.97) 特許請求の範囲, 【0053】, 【0065】, 【0066】 (ファミリーなし) | 1 |
| PY | | 2-19 |
| Y | J P, 5-255838, A (三菱電機株式会社) 5, 10月, 1993 (05.10.93) 特許請求の範囲, 第1図 (ファミリーなし) | 1-19 |
| Y | J P, 8-162614, A (ティーディーケイ株式会社) 21, 6月, 1996 (21.06.96) 特許請求の範囲, 第1図 (ファミリーなし) | 1-19 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17. 12. 96

国際調査報告の発送日

07.01.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田仁志

印

4G 9157

電話番号 03-3581-1101 内線 3417

国际出版号 PCT/JP97/03455

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (1992年7月)

ゲットに電圧を印加することによりスパッタさせ、基本構造が ReMnO_3 の強誘電体材料を前記半導体基板表面に成膜することにより前記強誘電体膜を得ることを特徴とする半導体記憶装置の製法。